

61

Int. Cl.:

C 08 j. 1/50

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.:

8k-1/08

~~39-67-1/50~~

10

11

Offenlegungsschrift 1 569 015

21

Aktenzeichen: P 15 69 015.0 (H 53760)

22

Anmeldetag: 11. September 1964

43

Offenlegungstag: 22. Januar 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 17. September 1963

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 309402

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines hydrophoben Materials mit antistatischen Eigenschaften und Mittel zur Durchführung des Verfahrens

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Hercules Inc., Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter: Berg, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W.-J.; Stapf, Dipl.-Ing. O. F.;
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Boardman, Harold, Chadds Ford, Pa. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 14. 5. 1968
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

Dr. Berg Dipl.-Ing. Stopf, 8 München 2, Hilblestraße 20

Ihr Zeichen

Unser Zeichen
V/H 12 541

Datum
14. November 1968

P 15 69 015.0

Neue Unterlagen

Anwaltsakte 12 541

HERCULES INCORPORATED

910 Market Street, Wilmington, Zone 99, Delaware, USA

"Verfahren zur Herstellung eines hydrophoben Materials mit antistatischen Eigenschaften und Mittel zur Durchführung des Verfahrens."

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines hydrophoben Materials mit antistatischen Eigenschaften und ein Mittel zur Durchführung des Verfahrens.

Die Erfindung ist in besonderer Weise auf die Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegenüber Auswaschen von antistatischen Ausrüstungen von hydrophoben Geweben, welche aus verschiedenen Typen synthetischer Fasern hergestellt wurden, gerichtet.

909884/1597

- 2 -

☎ (0811) 5 16 20 81 Telegramme: PATENTEULE München Bank: Bayerische Vereinsbank München 453 100 Postscheck: München 653 43

Neue Unterlagen (Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4. 9. 1967)

Bei der Herstellung von Geweben werden antistatische Mittel oft dem Garn in den zugegebenen Zubereitungen als Verfahrenshilfsmittel zugegeben. Das antistatische Mittel verhindert oder verringert die Sammlung von statischer Elektrizität, welche die Verarbeitung schwierig machen kann oder welche eine Schlaggefahr gegenüber dem Personal darstellen kann. Aus diesen Gründen muss das antistatische Mittel nicht gegenüber dem Waschen ausdauernd sein, weil es vorzugsweise mit anderen Verfahrenshilfsmitteln (zum Beispiel Gleitmittel, Klebemittel und ähnlichen) verwendet wird, welche entfernt werden sollen. Andererseits sollten antistatische Mittel, welche benützt werden, für die Behandlung von Geweben, bevor oder nachdem sie in die Endverbrauchsgegenstände, wie Decken, Bekleidung, usw. umgewandelt sind, zum Zwecke der Ausschaltung von Schlägen gegenüber dem Verwender, gegenüber Waschen widerstandsfähig sein, weil sonst die antistatische Wirkung nach ein paar Waschungen verloren geht und auf diese Weise die Wiederbehandlung des Gewebes notwendig macht.

Ein Hauptgegenstand der Erfindung besteht darin die Sammlung von statischen elektrischen Ladungen auf hydrophoben Materialien und auf Gegenständen, die aus solchen hergestellt werden, zu verringern.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Schaf-

fung von hydrophoben Materialien und aus solchen geformten Gegenständen, welche eine dauerhafte antistatische Ausrüstung haben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Behandlung hydrophober Materialien und aus hydrophoben Materialien gebildeten Gegenständen, zur Verringerung ihrer Neigung zum Sammeln statischer elektrischer Ladungen.

Ein mehr ins einzelne gehender Gegenstand der Erfindung ist die Schaffung einer verbesserten antistatischen Behandlung für hydrophobe Gewebe, welche ausdauernder ist, das heisst, welche mehr Widerstandsfähigkeit gegenüber Waschungen, als für diesen Zweck bekannten Behandlungen, schafft.

Ein weiterer mehr ins einzelne gehender Gegenstand der Erfindung besteht darin, die Widerstandsfähigkeit gegenüber Waschen von antistatischen Behandlungen hydrophober Gewebe, welche mit verschiedenen antistatischen Mitteln erhalten wurden, zu verbessern.

Andere Gegenstände und Vorteile der Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung ersichtlich.

Nach der vorliegenden Erfindung wird die Entwicklung statischer elektrischer Ladungen bei hydrophoben Materialien und besonders bei synthetischen Geweben verhindert oder wenigstens im wesentlichen verringert durch (1) Anwendung hierzu einer wässrigen Lösung eines kationisch-wasserlöslichen hitzehärtbaren Polyamid-Epichlorhydrin-Harzes und einer Verbindung, welche sowohl eine reaktionsfähigen Wasserstoff enthaltende Gruppe und eine funktionelle Gruppe hat, die fähig ist dem hydrophoben Material antistatische Eigenschaften zu verleihen, (2) Entfernen der überschüssigen Lösung aus dem hydrophoben Material und (3) dann Behandeln des Materials zur Härtung des Harzes in einen wasserunlöslichen Status und gleichzeitig Binden der Verbindung in der vernetzten Polymerisatvernetzung. Wenn sie auf diese Weise behandelt werden, sind die hydrophoben Materialien und insbesondere synthetische Gewebe vollkommen widerstandsfähig gegenüber Waschen und Trockenreinigungsverfahren und weisen in dieser Hinsicht eine verbesserte Ausführung gegenüber den bisher für diese Zwecke bekannten Verfahren auf.

Weil die hierfür verwendeten Behandlungsbestandteile wasserlöslich oder wenigstens wasserdispergierbar sind, können sie auf die hydrophoben Materialien mittels wässriger Lösungen aufgebracht werden. Es kann irgendein geeignetes

Anwendungsverfahren, wie Sprühen, Bürsten, Übertragungswalzen, Eintauchen und ähnliches verwendet werden. Im allgemeinen sollen die verwendeten Lösungen in wünschenswerter Weise von ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gewichts% Harz und von ungefähr 0,06 bis ungefähr 2 Gew.% der anderen Verbindung enthalten und das Anwendungsverfahren und die Konzentrationen der Bestandteile in der Lösung so eingestellt sein, dass das hydrophobe Material von ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht des hydrophoben Materials, Harzfeststoffe und von ungefähr 0,06% bis ungefähr 2 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht des hydrophoben Materials, der anderen Verbindung zurückbehält. Nach Anwendung der Behandlungsmittel wird die überschüssige Lösung aus dem hydrophoben Material entfernt und dieses Material dann getrocknet und das Harz zu einem wasserunlöslichen Status, wie vorausgehend angegeben, gehärtet. Die Härtung wird wünschenswerterweise bei Temperaturen von ungefähr 90°C bis ungefähr 112°C, während einer Zeitdauer von ungefähr 5 bis ungefähr 10 Minuten durchgeführt. Jedoch können auch Temperaturen und Zeiten ausserhalb dieses Bereiches verwendet werden, obgleich Temperaturen, bei welchen der Zerfall des hydrophoben Materials stattfindet, vermieden werden sollten.

Die reaktionsfähigen wasserstoff enthaltende antistatische Verbindung wird vorteilhafterweise auf dem hydrophoben Material in Gemisch mit dem Harz angewendet. Jedoch kann getrennte Zugabe benützt werden, solange das antistatische Material vorhanden ist, wenn das Harz gehärtet wird. Die Menge des verwendeten antistatischen Materials kann wechseln, sollte aber derart sein, dass von ungefähr 6% bis ungefähr 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Harzes (Feststoffbasis), von dem hydrophoben Material zurückgehalten wird.

Die für die Verwendung hier vorgesehenen kationischen Polyamid-epichlorhydrin-Harze sind wasserlösliche polymere Kondensationsprodukte von Epichlorhydrin und einem Polyamid, welches aus einem Polyalkylen-polyamin und einer gesättigten aliphatischen Dicarbonsäure herrührt. Bei der Herstellung dieser Produkte wird die Dicarbonsäure zuerst mit einem Polyalkylen-polyamin unter Bedingungen zur Herstellung eines wasserlöslichen Polyamids umgesetzt, wobei das Polyamid die wiederkehrenden Gruppen $\text{-NH(C}_{n\text{H}_{2n}\text{HN)}_x\text{-CORCO-}$ enthält, worin n und x jedes zwei oder mehr und R der zweiwertige Kohlenwasserstoffrest der Dicarbonsäure ist. Dieses wasserlösliche Polyamid wird dann mit Epichlorhydrin zur Bildung eines wasserlöslichen kationischen hitzehärtbaren Harzes umgesetzt.

Die Dicarbonsäuren, die zur Verwendung bei der Herstellung dieser Harze vorgesehen sind, sind Diglykolsäure und gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren, vorzugsweise solche, welche von 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, wie Bernstein-, Glutar-, Adipinsäure und ähnliche. Von diesen sind die Diglykolsäure und die gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, welche von 4 bis 6 Kohlenstoffatome in den Molekülen haben, nämlich Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure die bevorzugtesten. Gemische von zwei oder mehr dieser Dicarbonsäuren können ebenso verwendet werden, sowie Gemische von einer oder mehreren dieser mit höheren gesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, wie Azelain- und Sebacinsäure, solange das sich ergebende langkettige Polyamid wasserlöslich oder wenigstens wasserdispergierbar ist.

Eine Vielzahl von Polyalkylen-polyaminen, einschliesslich Polyäthylen-polyaminen, Polypropylen-polyaminen, Polybutylen-polyaminen, können hierbei verwendet werden, wobei die Polyäthylen-polyamine eine wirtschaftlich bevorzugte Klasse darstellen. Mehr ins einzelne gehend sind die Polyalkylen-polyamine, die für die Verwendung hier vorgesehen sind, Polyamine, welche zwei primäre Amingruppen und wenigstens eine sekundäre Amingruppe enthalten, in welcher die Stickstoffatome zusammenverbunden sind durch Gruppen der For-

mel $-C_nH_{2n}-$, worin n eine kleine ganze Zahl, grösser als die Einheit ist und die Zahl solcher Gruppen in dem Molekül von 2 bis ungefähr 8, und vorzugsweise bis zu ungefähr 4 reicht. Die Stickstoffatome können mit den benachbarten Kohlenstoffatomen in der Gruppe $-C_nH_{2n}-$ oder mit den weiter abseits liegenden Kohlenstoffatomen, aber nicht mit dem gleichen Kohlenstoffatom, verbunden sein. Diese Erfindung zieht nicht nur die Verwendung solcher Polyamine wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylpentamin, Dipropylentriamin und ähnliche, in Betracht, die in verhältnismässig reiner Form erhalten werden können, sondern ebenso Gemische und verschiedene rohe Polyamin-Materialien. Beispielsweise ist das Gemisch von Polyäthylen-polyaminen, welches erhalten wurde durch die Reaktion von Ammoniak und Äthylen-dichlorid gereinigt, nur bis zur Entfernung von Chloriden, Wasser, überschüssigem Ammoniak und Äthylendiamin ein sehr zufriedenstellendes Ausgangsmaterial. Zumeist bevorzugt sind die Polyäthylen-polyamine, welche von 2 bis 4 Äthylengruppen, zwei primäre Amingruppen und von 1 bis 3 sekundäre Amingruppen enthalten.

Die Bezeichnung "Polyalkylen-polyamin", wie sie in den Ansprüchen verwendet wird, bezieht sich daher und schliesst ein irgendeines der Polyalkylen-polyamine, wie sie oben

angegeben wurden oder ein Gemisch solcher Polyalkylen-polyamine.

Es ist in manchen Fällen wünschenswert den Abstand der sekundären Amingruppen bei dem Polyamid-Molekül zur Änderung der Reaktionsfähigkeit des Polyamid-Epichlorhydrin-Komplexes zu vergrössern. Dies kann bewirkt werden durch Einführen eines aliphatischen Diamins, wie Äthylendiamin, Propylendiamin, Hexamethylendiamin oder eines heterocyclischen Diamins, wie Piperazin oder ähnlichen, für einen Teil des Polyalkylen-polyamins. Zu diesem Zweck kann bis zu ungefähr 60% des Polyalkylen-polyamins durch eine molekulare Äquivalentmenge des Diamins ersetzt werden. Gewöhnlich dient ein Ersetzen von ungefähr 30% oder weniger diesem Zweck.

Die zur Durchführung der Reaktion zwischen der Dicarbonsäure und dem Polyalkylen-polyamin verwendeten Temperaturen wechseln von ungefähr 110°C bis ungefähr 250°C oder höher bei atmosphärischem Druck. Für die meisten Verwendungen wurden jedoch Temperaturen zwischen ungefähr 160°C und 210°C als zufriedenstellend befunden und werden bevorzugt. Wo reduzierte Drücke verwendet werden, können etwas niedrigere Temperaturen verwendet werden. Die Reaktionszeit hängt von den verwendeten Temperaturen und

Drücken ab und wird gewöhnlich von ungefähr $1/2$ bis 2 Stunden wechseln, obwohl kürzere oder längere Reaktionszeiten, abhängig von den Reaktionsbedingungen, verwendet werden können. In jedem Fall wird, zur Erzielung des besten Ergebnisses, die Reaktion wünschenswerterweise bis praktisch zur Vollständigkeit fortgesetzt.

Beim Durchführen der Reaktion wird es vorgezogen eine Menge Dicarbonsäure zu verwenden, die ausreicht zum im wesentlichen vollkommenen Umsetzen mit den primären Amingruppen des Polyalkylen-polyamins, aber nicht ausreicht zum Umsetzen in einem wesentlichen Ausmass mit den sekundären Amingruppen. Dies wird gewöhnlich ein Mol-Verhältnis von Polyalkylen-polyamin zu Dicarbonsäure von ungefähr 0,9:1 bis ungefähr 1,2:1 erforderlich machen. Jedoch können Mol-Verhältnisse von ungefähr 0,8:1 bis ungefähr 1,4:1 mit vollkommen zufriedenstellenden Ergebnissen verwendet werden. Mol-Verhältnisse ausserhalb dieser Bereiche sind im allgemeinen nicht zufriedenstellend. So ergeben Mol-Verhältnisse unter ungefähr 0,8:1 ein geliertes Produkt oder ein solches, welches eine ausgesprochene Tendenz zur Gelbildung hat, während Mol-Verhältnisse über 1,4:1 Niedermolekulargewicht-Polyamide ergeben. Solche Produkte erzeugen keine wirksamen Harze für den hier beschriebenen Zweck, wenn sie mit Epichlorhydrin umgesetzt werden.

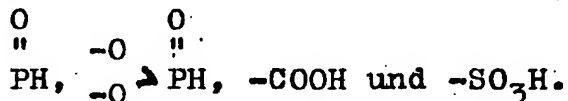
Beim Umwandeln des Polyamids, das wie oben beschrieben gebildet ist, zu einem kationischen hitzehärtbaren Harz wird es mit Epichlorhydrin bei einer Temperatur von ungefähr 45°C bis ungefähr 100°C und vorzugsweise zwischen ungefähr 45°C und 70°C umgesetzt, bis die Viskosität einer 20%igen Feststofflösung bei 25°C ungefähr C oder höher auf der Gardner-Holdt-Skala erreicht hat. Diese Reaktion wird vorzugsweise in wässriger Lösung durchgeführt, um die Reaktion zu mässigen. Die pH-Einstellung ist gewöhnlich nicht erforderlich. Jedoch kann es, wenn der pH-Wert während der Polymerisationsphase der Reaktion sinkt, in manchen Fällen wünschenswert sein, Alkali zuzugeben, um wenigstens einen Teil der gebildeten Säure zu binden.

Wenn die gewünschte Viskosität erreicht ist, wird dann ausreichend Wasser zugegeben, um den Feststoffgehalt der Harzlösung auf die gewünschte Menge einzustellen, wobei das Produkt auf ungefähr 25°C abkühlt und dann durch Zugabe von Säure stabilisiert wird. Für diese Zwecke kann irgendeine geeignete Säure, wie Salz-, Schwefel-, Salpeter-, Ameisen-, Phosphor- und Essigsäure, wie verschiedene Kombinationen derselben, verwendet werden.

Bei der Polyamid-epichlorhydrinreaktion wird es vorgezogen ausreichend Epichlorhydrin zur vollkommenen Umwand-

lung der sekundären Amingruppen zu tertiären Amingruppen und/oder quarternären Ammoniumgruppen, einschliesslich cyclischer Strukturen, zu verwenden. Jedoch kann mehr oder weniger zum Mässigen oder Beschleunigen der Reaktionsgeschwindigkeiten zugegeben werden. Im allgemeinen ist vorgesehen von ungefähr 0,5 Mol bis ungefähr 1,8 Mol Epichlorhydrin pro Mol Polyamid-sekundäre-Amingruppe zu verwenden. Es wird vorgezogen von ungefähr 0,9 Mol bis ungefähr 1,5 Mol Epichlorhydrin pro Mol Polyamid-sekundäre-Amingruppe zu verwenden.

Wie bereits angegeben, müssen die Verbindungen, die zur Verwendung, zusammen mit den kationischen hitzehärtbaren Polyamid--epichlorhydrinharzen, vorgesehen sind, sowohl eine Gruppe, welche einen reaktionsfähigen Wasserstoff enthält als auch eine funktionelle Gruppe, welche fähig ist einem hydrophoben Material antistatische Eigenschaften zu verleihen, haben. Typisch für die reaktionsfähigen Wasserstoff enthaltenden Gruppen, welche in diesen Verbindungen vorhanden sein können, sind --OH, >NH , --SH,



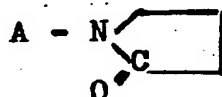
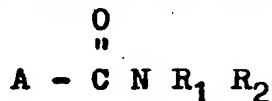
Typische funktionelle Gruppen, welche verhältnismässig gute antistatische Eigenschaften bei allen Feuchtbehandlungen verleihen, sind:

$-\text{CON}(\text{Me})_2$, $-\text{CON}(\text{Et})_2$, $-\text{COONa}$, $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C} \end{array} \leftarrow -\text{OCH}_2\text{CH}_2-\rightarrow$,

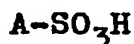
$-\text{P}(\text{Me})_2/\text{N}(\text{Me})_2$ und $-\text{CONHCH}_2\text{NHCON}(\text{Me})_2$. Annahmbare antistatische Eigenschaften bei mässigen Feuchtigkeitsbedingungen (wie 30% RH) werden durch Verbindungen verliehen, welche die folgenden Gruppen enthalten:

$-\text{CONH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C} \end{array}$ und $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

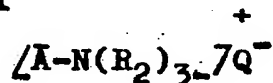
Typische Verbindungen, welche die obigen Typen von Gruppen enthalten, sind Amide der Formel:



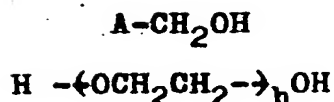
worin R_1 , Methyl, Äthyl oder Wasserstoff ist, R_2 Methyl oder Äthyl ist und A ein aliphatischer Rest mit $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ oder $-\text{SH}$, substituiert an einem oder mehreren der Kohlenstoffe ist; Säuren und ihre Salze, welche die Formel



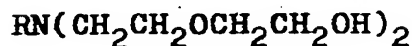
haben, worin A gleich oben ist; quarternäre Verbindungen, welche die Formel



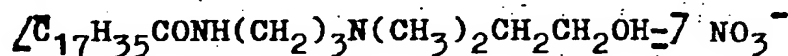
haben, worin A und R_2 gleich wie oben sind, und Q^- NO_3^- , Cl^- oder $(\text{SO}_4^{=})^{1/2}$ ist; Alkohole, welche die Formel



haben, worin A gleich oben ist, das heisst Äthanolamin, Diäthanolamin und ähnliche, oder welche die Formel



haben, worin RNH_2 ein Fettsäureamin ist; und Kombinationen der oben angegebenen Verbindungen, z.B. eine Verbindung, welche die nachfolgende Formel



hat.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Ein kationisches Polyamid--Epichlorhydrinharz wurde wie folgt hergestellt:

225 Teile Diäthylentriamin und 108 Teile Wasser wurden in ein Reaktionsgefäß eingebracht und gerührt. Zu diesem wurden 327 Teile Adipinsäure zugegeben. Nachdem die Säure in dem Amin gelöst war, wurde die Lösung auf 165 bis 170°C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten bis die Reaktion beendet war. Dann wurden 503 Teile Wasser zugegeben. Die sich ergebende Polyamidlösung, welche von ungefähr 50,0% bis 52,0% Feststoffe enthielt, hatte eine grundmo-

lare Viskositätszahl bei 25°C von ungefähr 0,115 bis ungefähr 0,125.

Zu 100 Teilen dieser Polyamidlösung wurden ungefähr 395 Teile Wasser zugegeben. Diese Lösung wurde auf 50°C erwärmt und 25,5 Teile Epichlorhydrin zugegeben. Das Gemisch wurde dann auf ungefähr 70°C erhitzt, bis es eine Gardner-Viskosität von D-E erreicht hatte. Dann wurden 181,8 Teile Wasser dem Produkt zugegeben, es wurde auf 27,5°C \pm 2,5°C gekühlt und ausreichend 10%iges HCl zugegeben, um den pH-Wert auf ungefähr 5,0 einzustellen. Das Produkt enthielt ungefähr 10% Feststoffe und hatte eine Gardner-Viskosität von C-D.

Proben von Geweben, die aus Herculon (Polypropylenfaser) Dacron (Polyäthylen-terephthalatfaser) und Nylon (Polyamidfaser) hergestellt waren, wurden nach dem Standard-Lanaset-Verfahren (unten beschrieben), unter Verwendung einer automatischen Waschmaschine des Scheibentypus gewaschen. Nach Trocknen wurden die Gewebe in 5%ige wässrige Lösungen des kationischen Polyamid--Epichlorhydrin-harzes, das wie oben beschrieben, hergestellt wurde, getaucht, wobei das Harz 0,5% der verschiedenen Additive des vorausbeschriebenen Typus enthielt. Die Gewebe wurden dann, zur Entfernung der überschüssigen Lösung, durch Ab-

quetschwalzen geleitet, bei 225°F 10 Minuten getrocknet, und dann bei 240°F 5 Minuten lang gehärtet. Die Anlagerung an kationischem Polyamid--Epichlorhydrinharz war 5% (Harzfeststoffe, bezogen auf das Trockengewicht der Faser) in allen Fällen. Die Anlagerung an Additiv war 0,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Gewebes. Einige der behandelten Gewebe wurden dann Reihen von Waschungen, unter Verwendung des Standard-Lanaset-Verfahrens, unterworfen.

Die antistatische Leistung der oben behandelten Gewebe wurde dann mit der eines Baumwollgewebes, als Kontrolle unter Verwendung des nachfolgenden Verfahrens, verglichen.

Eine statische Ladung wurde auf Streifen von jedem Gewebe durch Reibungskontakt, quer durch Metallstangen, aufgebracht. Wenn die statische Ladung auf dem Gewebe 1000 Volt erreichte, wurde die die Reibung erzeugende Quelle entfernt, und man liess die Ladung verfallen. Die Entladungszeit für die Ladung von jedem Gewebe, in Bezug auf die Entladungszeit für Baumwollgewebe, wurde festgestellt. Die Ergebnisse wurden in der nachfolgenden Tabelle 1 als besser, gleich oder geringer als Baumwolle festgehalten.

ORIGINAL INSPECTED

909884/1597

- 17 -

Tabelle 1

Bei- spiel	Additiv
1	Äthylen-glykol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
2	Methyl-diäthyl-hydroxy-äthyl- ammonium-nitrat $\text{Me} + \text{NO}_3^-$ $\text{Et}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
3	Catanac SN ⁽¹⁾ $\text{O} \text{ H } \text{NO}_3^- + \text{Et}$ $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{C} \text{ N}(\text{CH}_2)_3 \text{N}(\text{Me})_2$ HOCH_2CH_2
4	Catanac SN ⁽¹⁾ HOCH_2CH_2
5	Diäthanolamin $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$
6	Monoäthanolamin $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
7	Carbowax 400 ⁽²⁾ $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$
8	N-2-Hydroxyäthylacetamid $\text{CH}_3\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
9	Glycolsäure OHCH_2COOH
10	Glycin $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$

Fortsetzung von Tabelle 1

Bei- spiel	pH der Lösung	% R.H.	antistat.Leistung nach 5 Waschungen		
			Herculon	Dacron	Nylon
1	8,7	30	besser	-	-
2	8,3	30	besser	-	-
3	8,5	30	besser	besser	besser
4	8,4	15	besser	besser	besser
5	10,0	30	besser	besser	besser
6	9,8	30	besser	leichtschlech- ter	gering ^x
7	8,4	30	besser	gering ^x	gering ^x
8	8,2	15	besser	-	-
9	9,0	15	besser	-	-
10	9,0	15	besser	-	-

^xViel besser als das gleiche Gewebe, welchem keine anti-
statische Behandlung zuteil wurde.

(1) Stearamidpropyl-dimethyl-β-hydroxyäthyl-ammonium-nitrat.
(2) Niedermolekulargewicht Poly(äthylen-oxyd).

909884/1597

B e i s p i e l e 11 und 12

Proben des Gewebes von Herculon^x (Polypropylenfaser) wurden nach dem Standard-Lanaset-Verfahren (unten beschrieben) gewaschen, wobei eine automatische Waschmaschine des Scheibentypus verwendet wurde. Nach folgendem Trocknen wurden einige der Proben in eine wässrige Lösung eingetaucht, welche 0,5% des gleichen Additivtypus und 5% des gleichen Harztypus, wie sie in den Beispielen 3 und 4 verwendet wurden, enthielten und die verbleibenden Proben wurden in einer wässrigen Lösung, welche 0,5% des Additivs allein enthielt, eingetaucht. Die Gewebeproben wurden dann durch Abquetschwalzen zur Entfernung der überschüssigen Lösung durchgeleitet, bei 225°F 10 Minuten lang getrocknet und dann bei 240°F 5 Minuten lang gehärtet. Die Anlagerung an Additiv war in allen Fällen 0,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Gewebes und die Anlagerung an Harz, wo verwendet, war 5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Gewebes. Einige der Proben wurden dann Reihen von Waschungen unterworfen, wobei das Standard-Lanaset-Verfahren verwendet wurde.

Die antistatischen Eigenschaften der oben behandelten Gewebeproben wurden dann, unter Verwendung des nachfolgenden Verfahrens, verglichen.

^xeingetr. Schutzmarke der Hercules Powder Company

Ein Versuch wurde unternommen, eine statische Ladung auf gewaschenen und ungewaschenen Streifen von jedem Gewebe durch Reibungskontakt durch Metallstangen aufzubauen. Wenn die statische Ladung auf dem Gewebe 1000 Volt erreicht hatte, oder wenn erkennbar war, dass keine statische Ladung auf dem Gewebe aufgebracht werden konnte, wurde die die Reibung erzeugende Quelle entfernt, um die Ladung, sofern vorhanden, zerfallen zu lassen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben.

<u>Tabelle 2</u>			<u>antistatische Eigenschaften</u>
Bei- spiel	Additiv	Harz	% R.H. keine Wasch. nach 5 Wasch.
11	gleich wie bei Beispiel 3 u.4	kein	30 es konnte kei- Spannung fiel ne Ladung auf- von 1000 auf gebracht werd. 920 Volt in 21 Minuten
12	gleich wie bei Beispiel 3 u.4	gleich wie bei Beispl. 3 und 4	30 es konnte kei- es konnte kei- ne Ladung auf- ne Ladung auf- gebracht werden gebracht werd

Zum Zwecke des Vergleichs wurden die antistatischen Eigenschaften eines gewaschenen Baumwollgewebes in der gleichen Weise wie bei den oben beschriebenen Geweben untersucht. Die Spannung fiel von 1000 auf 900 in 1 Minute.

Das in den Beispielen verwendete Standard-Lanaset-Verfahren besteht in der Verwendung von 0,1% Dash-Waschmittel bei einer 15 Minuten langen Wäsche bei 100°F. Danach

wurden die Gewebeproben 5 Minuten lang gespült, abtropfen lassen und dann 10 Minuten gespült. Das Spülen erfolgte in frischem Wasser bei 100°F. Zuletzt wurden die Proben 5 Minuten lang zentrifugiert.

Es ist zu ersehen, dass die Behandlung nach der vorliegenden Erfindung dauerhafte antistatische Eigenschaften bei hydrophobem Material, wie synthetischen Fasern schafft. Obgleich die Beispiele die Anwendung der Erfindung bei verschiedenen Geweben, welche aus einer Anzahl hydrophober Materialien hergestellt wurden, erläutert, ist es klar, dass die Erfindung hierdurch nicht eingeschränkt wird, sondern dass sie im allgemeinen auf geformte Gegenstände aus irgendwelchen hydrophoben Materialien anwendbar ist. Zusätzlich zu denen, die als spezifisch als Beispiele ohne Einschränkung angegeben wurden, können solche hydrophobe Materialien ebenso Cellulose-ester, wie Cellulose-acetat und Cellulose-acetobutytrat, Harzkondensations-Polymerisate oder Additionspolymerisate, einschliesslich Polyamide, wie Nylon, Polyester wie Äthylen-glykol-terephthalat, und Vinyl und Acrylpolymerisate wie Polyäthylen, Polytetrafluoräthylen, Polyvinyl-chlorid, Polyisobutylen, Polystyrol, Copolymerisate von Vinyl-chlorid mit Vinyl-acetat, Vinyliden-chlorid, Acrylonitril und Acryl-ester, usw. einschliessen. Darüber hinaus ist, weil das hydrophobe Material irgendeine Form haben kann, die Erfindung in besonderer Weise

brauchbar und vorteilhaft im Zusammenhang mit der Verarbeitung von Fasern, Fäden, Garnen und Schnüren, Gewebe, die aus diesen hergestellt werden und Produkte, wie Decken, Bekleidung und ähnlichen, in welche die Gewebe umgewandelt werden.

909884/1597

P a t e n t a n s p r ü c h e :

① Verfahren zur Herstellung eines hydrophoben Materials mit antistatischen Eigenschaften durch Aufbringen von antistatischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man hydrophobes Material mit einer wässrigen Lösung eines kationischen Polyamid-Epichlorhydrin-Harzes und entweder gleichzeitig mit der Lösung oder getrennt mit etwa 6 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Harzes (Feststoffbasis), einer Verbindung, die einen reaktionsfähigen Wasserstoff und eine an sich bekannte, antistatische Eigenschaften aufweisende Gruppe enthält, behandelt, das Harz in einen wasserunlöslichen Zustand überführt und mit der zugesetzten Verbindung zu deren Bindung umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung, die einen reaktionsfähigen Wasserstoff und eine an sich bekannte, antistatische Eigenschaften aufweisende Gruppe enthält, eine quartäre Ammoniumverbindung, wie Stearamidopropyl-dimethyl- β -hydroxy-Äthylammonium-nitrat oder Methyl-diäthyl-hydroxyäthyl-ammonium-nitrat, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung, die einen reaktionsfähigen

909884/1597

Wasserstoff und eine an sich bekannte, antistatische Eigenschaft aufweisende Gruppe enthält, Diäthanolamin, Äthylenglykol, Polyäthylenoxyd oder N-2-Hydroxyäthylacetamid verwendet.

4. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel in wässriger Lösung

- a) etwa 1 bis 10 Gew.% eines wasserlöslichen, kationischen, hitzehärtbaren Polyamid-Epichlorhydrin-Harzes und
- b) etwa 0,06 bis 2 Gew.% einer Verbindung enthält, die einen reaktionsfähigen Wasserstoff und eine an sich bekannte, antistatische Eigenschaft aufweisende Gruppe enthält.